

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月27日
Date of Application:

出願番号 特願2003-366162
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-366162]

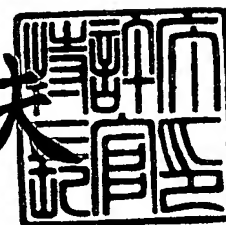
出願人 株式会社荏原製作所
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年 3月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-302658

【書類名】 特許願
【整理番号】 0310098
【提出日】 平成15年10月27日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
 【氏名】 佐保田 毅
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
 【氏名】 中田 勉
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
 【氏名】 三島 浩二
【特許出願人】
 【識別番号】 000000239
 【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所
【代理人】
 【識別番号】 100086324
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小野 信夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100125748
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高橋 徳明
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 007375
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0206845
 【包括委任状番号】 0300935

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

微細な孔や溝を有する電子回路基板の少なくとも一部に形成された導電体層の上にめっき膜を形成し、当該孔や溝に銅を埋め込み、配線回路を形成するためのめっき方法であって、めっき液として、銅イオン、有機もしくは無機酸、塩素イオン、硫黄系飽和有機化合物および 500 ppm 以上の濃度で電着を抑制させる高分子の界面活性剤を含有した酸性銅めっき液を使用することを特徴とするめっき方法。

【請求項 2】

導電体層が形成された電子回路基板の入槽時に、該導電体層に陰極電位を印加することを特徴とする請求項第 1 項記載のめっき方法。

【請求項 3】

入槽時の陰極電位を、定電流または定電圧で印加する請求項第 2 項記載のめっき方法。

【請求項 4】

銅イオン、有機もしくは無機酸、塩素イオン、硫黄系飽和有機化合物および 500 ppm 以上の濃度で電着を抑制させる高分子の界面活性剤を含有した酸性銅めっき液を用いて、10 から 100 nm 程度めっきを行い、次いで、銅イオン、有機もしくは無機酸、塩素イオン、硫黄系飽和有機化合物および 10 ないし 100 ppm の範囲の濃度で電着を抑制させる高分子の界面活性剤を含有した酸性銅めっき液を用いて微細な孔および／または溝が埋め込まれるまでめっきを行うことを特徴とする請求項第 1 項ないし第 3 項の何れかの項記載のめっき方法。

【請求項 5】

電子回路基板に設けられた微細な孔や溝が、銅膜厚 1 ～ 100 nm のシード層を持ち、その幅または開口幅が 1 μ m 以下で、アスペクト比 5 以上のものを含む請求項 1 ないし 4 のいずれかの項記載のめっき方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】めっき方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体基板あるいはプリント基板等の電子回路基板において、電子回路を形成するためのめっき方法に関し、更に詳細には、より集積化した電子回路を形成するために微細化し、十分なシード層を形成することのできない微細な孔や溝の中にも銅を析出させることのできるめっき方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、電子回路基板上に配線回路の形状に微細な溝や孔を形成し、この基板を銅めっきして溝や孔に内部を銅で埋め、その後不要な部分に析出した銅を取り去り、配線回路を形成することが行われている。

【0003】

今後、電子機器の配線の高密度化に伴い、例えば、微細な溝で形成される配線幅は $0.1\mu\text{m}$ 以下となることが予測されており、上記の銅めっきで配線する方法も難しい問題が生じてくる。その一つの問題としては、微細な溝や孔の側壁部や底部に形成される銅(Cu)シード層がきわめて薄いものとなり、めっき被膜が形成される前にこれが溶解してしまうということが挙げられる。

【0004】

すなわち、電子回路基板上にめっきを行うためには、通常、バリア層と呼ばれる層を形成した後、その上に、スパッタリングや化学蒸着などの方法により、導電体層となるシード層と呼ばれる銅の層を形成する。

【0005】

しかしながら、例えば、基板での開口径が $0.1\mu\text{m}$ (100nm)、アスペクト比が5程度の微孔(ビア)では、基板表面のCuシード膜厚が、 100nm 程度であっても、スパッタのカバレーシが悪いために、ビア中のシード膜厚は 10nm 以下となり、特にビア側壁のシード膜厚はきわめて薄くなる。

【0006】

そして、このような状態のCuシード膜厚で、例えば、通常の硫酸銅めっきを行うと、ビア側壁部や底部などのシード層がめっき液中の硫酸等の酸により溶解し、ビア中にボイドと呼ばれるめっきされない空隙部分を生じてしまうことがあった。そして、このようなボイドの存在は、配線に想定される電流を流すことができず、また、断線等の原因ともなりやすいのでその防止が強く求められていた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

現在の技術によっては、上記したような、ビアの側壁部や底部などシード膜の非常に薄いところに均一かつボイドのないめっきを行うことは、非常に困難であり、めっきでより微細な配線を形成する上での大きな隘路となっていた。

【0008】

従って、本発明が解決しようとする課題は、非常に薄いCuシード膜の部分に対しても、均一にめっきをすることができ、ボイドのない埋めこみを可能にするめっき技術の開発である。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、Cuシード膜が非常に薄い場合であっても、均一酸性銅めっきが行える方法に関し、検討を行っていたところ、酸性銅めっき液に添加剤として加えられている高分子の界面活性剤を、従来に比べより高い濃度で添加することにより、ビア底部などのCuシード層の薄い部分でのCuの溶解を防ぐことができ、上記課題を解決できることを見い

だし、本発明を完成した。

【0010】

すなわち本発明は、微細な孔や溝を有する電子回路基板の少なくとも一部に形成された導電体層の上にめっき膜を形成し、当該孔や溝に銅を埋め込み、配線回路を形成するためのめっき方法であって、めっき液として、銅イオン、有機もしくは無機酸、塩素イオン、硫黄系飽和有機化合物および500ppm以上の濃度で電着を抑制させる高分子の界面活性剤を含有した酸性銅めっき液を使用することを特徴とするめっき方法である。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、極めて微細な孔や溝の中のCuシード膜が非常に薄い部分であってもめっき液がこのCuシード膜を溶解することがなく、均一にめっきでき、しかもボイドの発生を防ぐことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明は、酸性銅めっき液において電着を抑制する添加剤として使用される高分子の界面活性剤が、酸による銅の溶解を防ぐ作用があり、酸性銅めっき液に含まれる酸の作用から薄いCuシード膜を保護する効果があることを利用したものである。

【0013】

本発明において使用される高分子の界面活性剤は、電着を抑制させる高分子の界面活性剤（以下、「ポリマー成分」という）として既に酸性銅めっき液の添加剤として使用されているものであり、その例としては、分子量1000ないし5000のポリエチレングリコール、分子量500ないし1000のポリプロピレングリコール等が挙げられる。

【0014】

しかしながら、このポリマー成分は、従来の酸性銅めっき液で使用されていた量に比べ、極めて大量に添加することが必要である。すなわち、従来の酸性銅めっきでは、ポリマー成分は、50～300ppm程度使用されていたが、本発明のめっき方法では、その2～20倍に相当する500～1000ppm程度の量を使用することが必要である。

【0015】

本発明に使用される酸性銅めっき液は、ポリマー成分を上記濃度で使用する以外は、公知の酸性銅めっき液組成により調製される。

【0016】

例えば、銅イオンは、硫酸銅、アルカンスルホン酸銅等の銅化合物から供給することができるし、アニオン成分としても硫酸やアルカンスルホン酸が使用できる。また、酸性銅めっき中には、塩素イオンが含まれていることが好ましく、更に添加剤成分としては、ビス（3-スルホプロピル）ジスルフィド（SPS）、メルカプトプロパンスルホン酸（MPS）等の硫黄系飽和有機化合物や、ポリジアルキルアミノエチルアクリレート4級塩、ポリジアルリジメチルアンモニウムクロライド、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジン4級塩、ポリビニルアミジン、ポリアリルアミン、ポリアミンスルホン酸等の含窒素高分子ポリマーを利用することができる。

【0017】

本発明における上記した酸性銅の各成分の配合量は、適宜選択できるが、その好ましい配合組成範囲を、硫酸銅めっきを例にとって示せば、次の通りである。

【0018】

	好ましい範囲	特に好ましい範囲
硫酸銅・五水塩	100～250g/L	180～230g/L
硫酸	10～100g/L	10～60g/L
塩素	50～70ppm	55～65ppm
ポリマー成分	500～1500ppm	700～1200ppm
硫黄系飽和有機化合物	1～5ppm	1～3ppm
含窒素高分子ポリマー	1～100ppm	1～50ppm

【0019】

本発明のめっき方法を実施するには、まず、微細な孔や溝を有する電子回路基板上に常法に従ってバリア層およびCuシード層（導電体層）を形成した後、これを銅イオン、有機もしくは無機酸、塩素イオンおよび500ppm以上の濃度でポリマー成分を含有した酸性銅めっき液に浸漬し、めっきを行えばよい。

【0020】

このめっきにおいては、めっき液に完全に浸漬してから電流を流しても良いが、入槽時にシード層（導電体層）に陰極電位を印加することがより好ましい。この入槽時の電位の印加方法としては、定電流であっても、また定電圧であっても良く、あるいはこれらを組み合わせたり、更にパルスやPRの手法を組み合わせても良い。

【0021】

次に、めっき時の電位の制御例を示す。図2は、めっき電源7の陰極を、基板ホルダ6により保持される基板2と接続してカソード電極とし、めっき電源7の陽極をアノード電極3に接続した装置（例えば、図1に示すチップテスト試験機）において、最初は定電圧制御、次いで2段階の定電流制御でめっきを行う制御例を示すものである。

【0022】

この図2に示す制御例では、カソード電極とアノード電極との間に一定電圧を印加する定電圧制御を行いながら、基板2をめっき槽1へ入槽させ（ $t_0 \sim t_1$ ）、次いで、低電流の一定電流 i_1 を流してめっき膜を徐々に成長させ（ $t_1 \sim t_2$ ）、めっき膜の膜圧が所定量に達したときに、高電流の一定電流 i_2 （ $i_2 > i_1$ ）を流してめっき膜を急速に成長させ、銅の埋め込みを行う。

【0023】

図3はめっき時の他の制御例であり、最初は定電圧制御を行い、次いで低電流の定電流制御、更に、陽極と陰極を逆転して定電流制御を行い、最後に高電流で定電流制御を行うものである。

【0024】

図3の制御においては、定電圧制御により基板2を入槽させた後、低電流の一定電流 i_3 を流してめっき膜を徐々に成長させた後、カソード電極がアノード、アノード電極がカソードとなるように電流（電圧）を切換えて、一定電流（ $-i_4$ ）を流す（ $t_5 \sim t_6$ ）。そして、電流（電圧）の正負を切換えて、高電流の一定電流 i_2 （ $i_2 > i_1$ ）を流してめっき膜を急速に成長させ、銅の埋め込みを行う。これにより、埋め込み過程の合間に、めっき膜が基板表面の孔や溝の孔底や溝底に比べて早く厚膜化する開口部で、開口部のめっき膜をエッチングでき、結果として得られるめっき膜の平坦性を向上させることができる。

【0025】

更に、上記したポリマー成分を500ppm以上含む酸性銅めっき液で最後までめっきしても良いが、途中で、ポリマー成分の低い（10～100ppm）、通常使用される酸性銅めっき液に替えて埋込を行っても良い。

【0026】

この場合、基板表面に成膜されためっきの膜厚で見た場合に、50～200nm程度までは、ポリマー成分を500ppm以上含有する酸性銅めっき液でめっきを行い、200nmから2000nmまではポリマー成分の低い（10～100ppm）、通常使用される酸性銅めっき液でめっきを行うことが好ましい。

【0027】

上記の本発明方法は、種々のめっき装置により行うことができ、その例としては、フェースアップ型めっき装置（含侵めっき装置）、フェースダウン型めっき装置（DMP）、チップレベルでのテスト機等が挙げられる。

【0028】

また、具体的なめっき条件としても、電流密度は、 $1\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 50\text{mA}/\text{cm}^2$ の範囲、めっき液の液温は、 $15 \sim 30^\circ\text{C}$ の範囲、攪拌は、基板回転、噴流、エア攪拌等が

使用できる。

【0029】

以上説明した本発明のめっき方法により、ボイドを防ぎながら均一にめっきができる好ましい基板の例としては、ビア開口部ないし開口幅が $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ で、アスペクト4以上、好ましくは5以上の孔および／または溝を有する半導体基板で、表面でのCuシード膜を $1\sim 100\text{nm}$ 程度に施したものが挙げられる。

【実施例】

【0030】

以下、実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例により何ら制約されるものではない。

【0031】

実施例 1

下記に示すめっき液組成1の酸性銅めっき液により、図1に模式的に示すチップテスト試験機（液容量1L）を用い、ビア開口径 $0.14\mu\text{m}$ 、アスペクト5のビアが形成された半導体シリコン基板上に、常法に従ってバリア層およびCuシード層を形成したもの（ビア開口部付近でのシード層の膜厚は 80nm ）を、試料としてめっき試験を行った。めっき条件を $3\text{mA}/\text{cm}^2$ とし、浴温 25°C 、スターラーによる機械攪拌（ $\sim 400\text{rpm}$ ）の攪拌条件で3分間めっきを行った。

【0032】

めっき液組成1:

CuSO ₄ 5H ₂ O	200g/L
H ₂ SO ₄	10mol/L
Cl ⁻	60ppm
PEG（分子量約3000）	1000ppm
SPS	5ppm
ポリエチレンジアミン	1ppm

【0033】

めっき後のビアの断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した結果、ボイドの発生は認められなかった。

【0034】

実施例 2

実施例1の試料について、実施例1のめっき液組成1と、下記に示すめっき液組成2を用い、チップテスト試験機2槽を用いてめっき試験を行った。めっき条件は、めっき液組成1を用いためっきを、電流密度 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ で5秒間行った後、めっき液組成2を用いためっきを電流密度 $6\text{mA}/\text{cm}^2$ で3分間行った。また、液温は、 25°C とした。

【0035】

めっき液組成2:

CuSO ₄ 5H ₂ O	200g/L
H ₂ SO ₄	10mol/L
Cl ⁻	60ppm
PEG（分子量約3000）	200ppm
SPS	5ppm
ポリエチレンジアミン	1ppm

【0036】

めっき後のビアの断面をSEMで観察した結果、ボイドの発生は認められなかった。

【0037】

比較例

実施例1で用いた試料について、下記のめっき液組成3のめっき液を使用する以外は、実施例1と同様にしてめっき試験を行った。

【0038】

めっき液組成 2：

CuSO ₄ 5H ₂ O	200 g/L
H ₂ SO ₄	10 mol/L
Cl ⁻	60 ppm
PEG (分子量約 3000)	200 ppm
SPS	5 ppm
ポリエチレンジイミン	1 ppm

【0039】

めっき後のビアの断面をSEMで観察したところ、ボイドの発生が認められた。

【産業上の利用可能性】

【0040】

本発明のめっき方法によれば、微細な孔や溝の中のような、Cuシードがつきにくい部分でも均一に銅めっきができ、ボイドの発生を防ぐことができる。

【0041】

従って、本発明方法は、配線回路が高密度化する次世代の電子回路基板の製造に有利に利用することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】 実施例で用いるチップテスト試験機を模式的に示した図面である。

【図2】 電流制御の一例を示す図面である。

【図3】 電流制御の別の例を示す図面である。

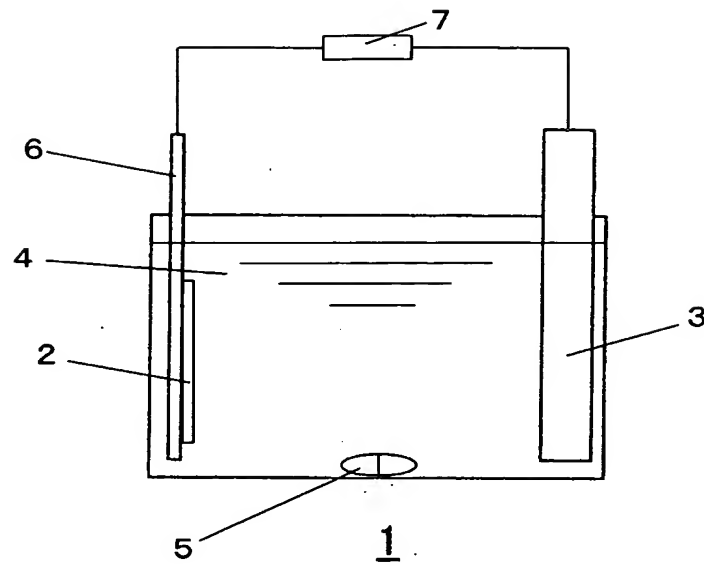
【符号の説明】

【0043】

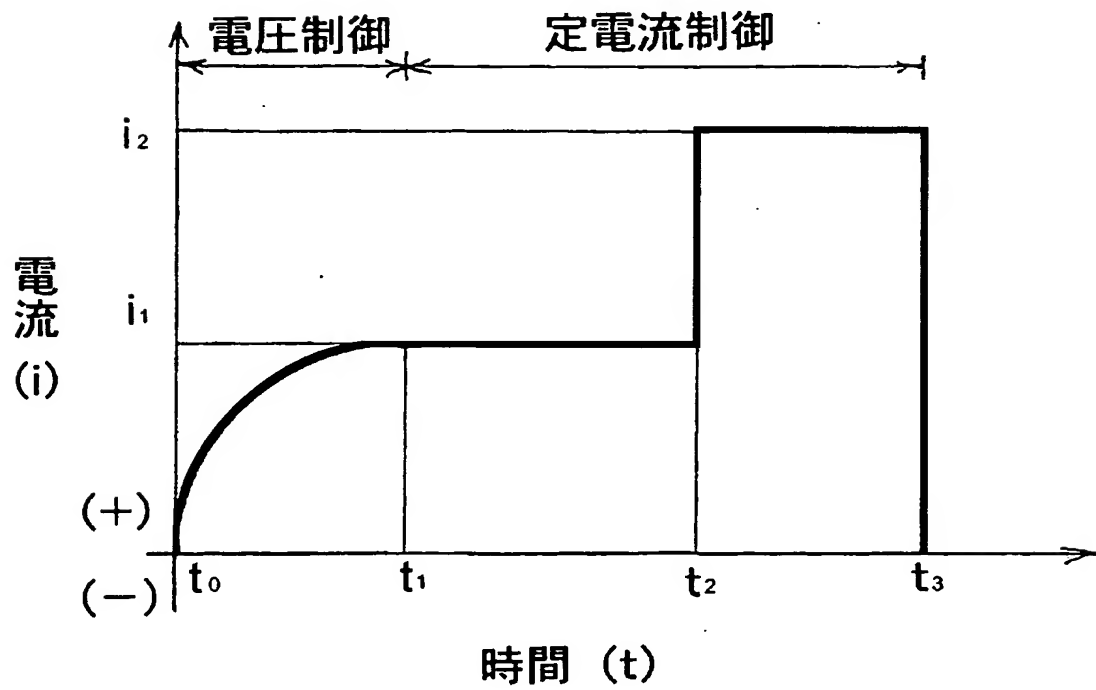
- 1 … … めっき槽
- 2 … … 基板
- 3 … … アノード
- 4 … … めっき液
- 5 … … スターラー
- 6 … … 基板ホルダー
- 7 … … 電源

【書類名】 図面

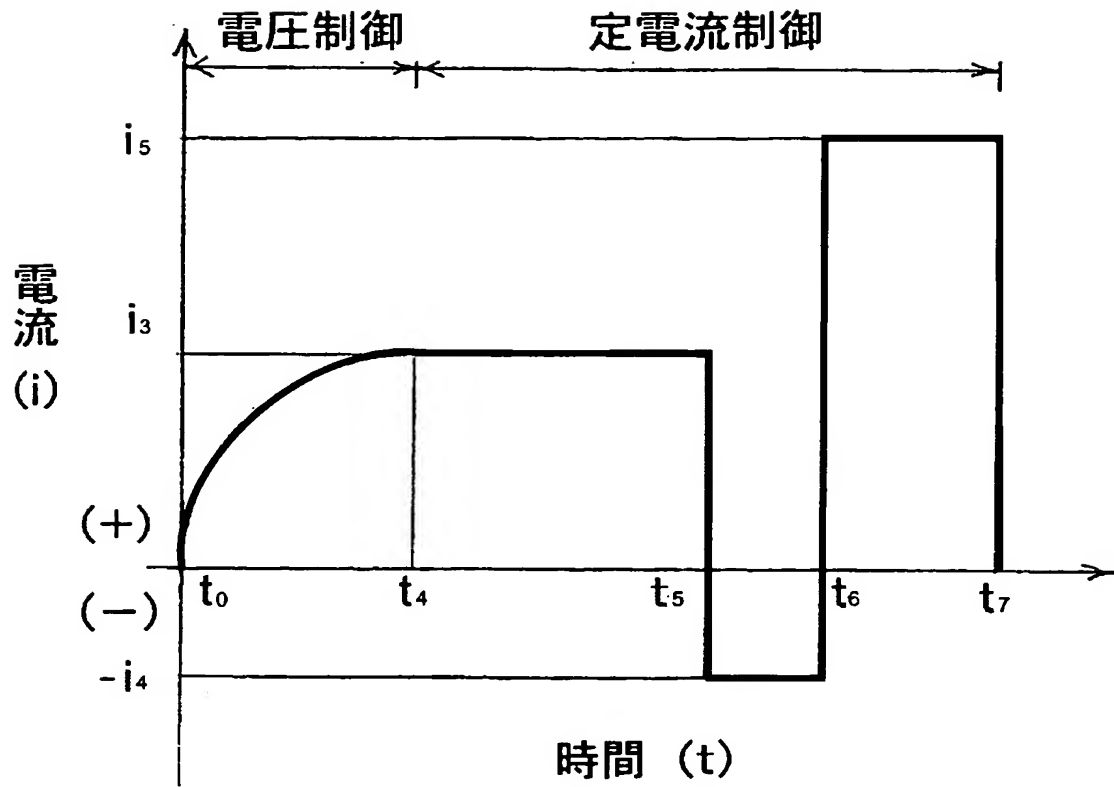
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非常に薄い銅シード膜の部分に対しても、均一にめっきをすることができ、ポイドのない埋めこみを可能にするめっき技術を開発すること。

【解決手段】 微細な孔や溝を有する電子回路基板の少なくとも一部に形成された導電体層にめっき膜を形成し、当該孔や溝に銅を埋め込み、回路配線を形成するためのめっき方法であって、めっき液として、銅イオン、有機もしくは無機酸、塩素イオン、硫黄系飽和有機化合物および 5 0 0 p p m 以上の濃度で電着を抑制させる高分子の界面活性剤を含有した酸性銅めっき液を使用することを特徴とするめっき方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 6 6 1 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 2 3 9]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 1 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号
氏 名	株式会社荏原製作所